

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

ref 10

(11) Publication number : 06-059228

(43) Date of publication of application : 04.03.1994

(51) Int.CI.

G02F 1/13

G02F 1/1337

G02F 1/1339

(21) Application number : 04-214418

(71) Applicant : TOSHIBA CORP

(22) Date of filing : 12.08.1992

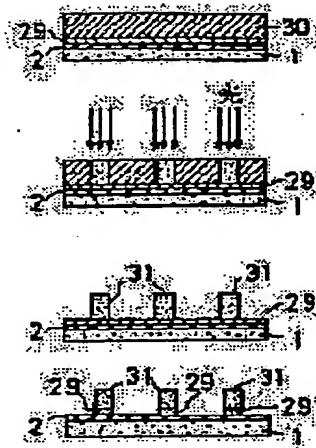
(72) Inventor : HASEGAWA TSUTOMU  
HARUHARA KAZUYUKI  
MIYAGI TAKESHI

## (54) PRODUCTION OF LIQUID CRYSTAL DISPLAY ELEMENT

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To prevent display defects and the degradation in display grade without deteriorating the surface of an oriented films by forming a protective film on the oriented film, then forming columnar spacers thereon and removing the protective film thereafter.

**CONSTITUTION:** After a thermosetting polyimide soln. is applied as the oriented film 2 on the surface of a substrate 1, the substrate is heated for a prescribed period of time and thereafter, the surface of the polyimide film is rubbed with a roller mounted with cloth, by which the film is subjected to a rubbing orientation treatment. A titanium film of a prescribed thickness is then formed as the protective film 29 on the surface of the polyimide film. Photosensitive polyimide 30 is applied by spin coating on the protective film 29 and is prebaked. The patterns of the columnar spacers 31 are exposed on the formed photosensitive polyimide film 30 via an exposing mask and the film is subjected to development processing. Such substrate is heated in a discharge type oven to evaporate the remaining solvent and to form the columnar spacers 31 on the protective film 29 of the titanium. The substrate 1 is thereafter immersed into a titanium etching soln. and the titanium film of the parts exclusive of the parts under the columnar spacers 31 is removed.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

- [Patent number]
- [Date of registration]
- [Number of appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]
- [Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2000 Japan Patent Office

(10)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-59228

(43)公開日 平成6年(1994)3月4日

(51)Int.Cl.

G 0 2 F 1/13  
1/1337  
1/1339

識別記号

1 0 1  
5 0 0

府内整理番号

9315-2K  
9225-2K  
8302-2K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数1(全5頁)

(21)出願番号 特願平4-214418

(22)出願日 平成4年(1992)8月12日

(71)出願人 000003078

株式会社東芝  
神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72)発明者 長谷川 勘  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 春原 一之  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(72)発明者 宮城 武史  
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝総合研究所内

(74)代理人 弁理士 則近 慶佑

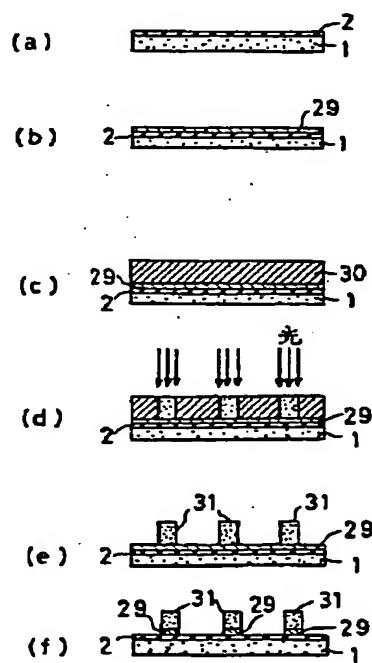
(54)【発明の名称】 液晶表示素子の製造方法

(57)【要約】

【目的】 本発明は、高精度に基板間のギャップを規定し、柱状スペーサを形成する際の配向膜の劣化の防ぎ、優れた表示品位の得られる液晶表示素子の製造方法を提供することを目的とする。

【構成】 配向膜上に保護膜を形成し、この上に柱状スペーサを形成する。

【効果】 本発明によれば、高精度に基板間のギャップを規定することが可能で、しかも保護膜を用いることにより柱状スペーサを形成する際の配向膜の劣化を防ぐことができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 対向する2つの基板の対向する表面に配向膜を形成し、この後前記対向する2つの基板のうち少なくとも一方の前記基板表面に基板間の間隔を保つための柱状スペーサをエッチング液で加工形成し、これらの基板間に液晶を封入する工程を有する液晶表示素子の製造方法において、前記配向膜上に保護膜を形成する工程と、次いで前記保護膜上に前記柱状スペーサを形成する工程と、その後前記保護膜のうち前記配向膜と柱状スペーサ間に介在する部分を残し他の部分を除去する工程とを具備することを特徴とする液晶表示素子の製造方法を具備することを特徴とする液晶表示素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、液晶表示素子の製造方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 液晶表示素子は、一定距離を隔てて対向して配置された一対の基板と、これらの基板の互いに対向する表面を被覆する配向膜と、これら基板間のギャップを一定に保つためのスペーサ、これら配向膜間に封入された液晶及び液晶の漏れを防止するシール材等を具備した構造をとるのが一般的である。このような液晶表示素子では、画素部において前記基板上に透明電極が積層され、前記透明電極によって液晶に対して電圧の印加がなされる。

【0003】 近年、この液晶表示素子として、画素部における一方の基板上に薄膜トランジスタ(Thin Film Transistor, TFT)などの駆動素子が実装されたアクティブマトリックス型の表示方式の液晶表示素子が開発され実用化されている。このアクティブマトリックス型表示方式は、駆動素子が各画素においてスイッチ素子として機能することで、画像のコントラストの低下を防ぎ、クロストークの発生等の問題を解消するため、現在、液晶カラーディスプレイの主流をなしている。上述したような液晶表示素子の構成物のうち、スペーサは、基板間を一定の間隔で保つ目的で用いられる。

【0004】 液晶表示素子において、基板間隙(セルギャップ)はその表示特性に重大な影響を及ぼす。素子全面にわたってセルギャップが均一でないと、色むら、表示むら、干渉縞など表示品位の劣化の原因となる。セルに外から力が加わると、配向膜の損傷、TFTの破壊、短絡等が起こることもあり、セルギャップの均一制御は極めて重要である。近年、液晶表示パネルの高精細化・大容量表示化に伴い、従来より大きな面積で高精度に基板間距離を均一に保つ必要が生じてきた。

【0005】 セルギャップを一定に保つために柱状スペーサをラビング配向処理後に形成するが、フォトリソグラフィ工程で柱状スペーサを形成する際に、エッチング液によって配向膜表面がダメージを受け、均一な配向が

得られないという問題がある。

【0006】 この問題を引き起こすのは、スペーサがレジストからなる場合実際には現像液であるが現像液もエッチング液の一種とここでは考える。これは配向膜のごく表面だけがラビング処理によって、延しんされており、配向膜が、フォトリソグラフィ工程でのエッチング液により、表面の溶解・膨潤などが起こるからである。このため、配向膜の液晶を配向させる力が減少し、表示不良・表示品位の低下などが生じる。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】 従来の液晶表示素子の製造方法は、スペーサ用のエッチング液で配向膜表面を劣化させるという問題があった。本発明は、配向膜表面を劣化させることなく、表示不良・表示品位の向上を図った液晶表示素子の製造方法を提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】 上記目的を達成するために本発明は、対向する2つの基板の対向する表面に配向膜を形成し、この後前記対向する2つの基板のうち少なくとも一方の前記基板表面に基板間の間隔を保つための柱状スペーサをエッチングで加工形成し、これらの基板間に液晶を封入する工程を有する液晶表示素子の製造方法において、前記配向膜上に保護膜を形成する工程と、次いで前記保護膜上に前記柱状スペーサを形成する工程と、その後前記保護膜のうち前記配向膜と柱状スペーサ間に介在する部分を残し他の部分を除去する工程とを具備することを特徴とする液晶表示素子の製造方法を提供するものである。

## 【0009】

【作用】 本発明によれば、配向膜上に保護膜を形成した後、この上に柱状スペーサを形成し、その後に保護膜を除去する様にしているため、柱状スペーサを形成する際のエッチング液による配向膜表面の劣化を防ぐことができる。したがって、優れた表示品位の液晶表示素子を製造することができる。

## 【0010】

【実施例】 以下、本発明の詳細を実施例によって説明する。

## 40 実施例1

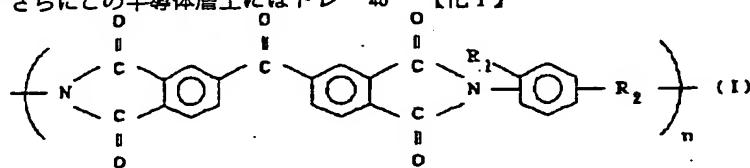
【0011】 図1は、液晶表示素子に使用した基板の製造工程を示した。第1の基板1にTFTと画素電極(いずれも図示せず)をマトリックス状に形成した。この基板1の表面に配向膜2として熱硬化性ポリイミドの5%溶液をロールコーティングにより塗布した後、240°Cで1時間加熱した。この後、布を装着したローラーでポリイミド膜表面を擦り、ラビング配向処理を行った(図1(a))。次いで、このポリイミド膜表面上に保護膜2'9として、チタンの膜をメタルスパッタ法により2000Å厚形成した(図1(b))。

【0012】さらに、この保護膜29上に感光性ポリイミド30例えば後述する化1で示した材料をスピンドルコートし、ホットプレートを用いて110℃、15分間ブリベクした(図1(c))。

【0013】こうして形成された感光性ポリイミド膜30に露光用マスクを介して柱状スペーサのパターンを露光(図1(d))した後、現像処理を行い、これを排気型オーブンの中に入れ250℃で1時間加熱して残留している溶媒を揮発させ、チタンの保護膜上に高さが5.0μmの柱状スペーサ31を形成した(図1(e))。

【0014】その後、この基板1をチタンエッチング液に2分30秒間つけて、柱状スペーサ31の下以外の部分のチタン膜を取り除いた。このとき使用したチタンのエッチング液は、エチレンジアミン四酢酸、過酸化水素水、アンモニア水を混合した水溶液を用いた。次いで、リンサードライヤーを用いてこの基板1を乾燥させた。こうして表面に配向膜2とスペーサー31の形成された基板1を形成した。(図1(f))。この実施例では柱状スペーサを形成した後にラビングしたが、この2つの工程の順序が逆になっても良い。

【0015】この基板1上には図1には図示していないがTFT素子が形成されている。この基板1に対向する基板として、透明電極、カラーフィルタおよびブラックマトリックス(図示せず)等を形成したもう一方の基板を形成した。さらにこの対向する基板表面に配向膜を塗布し配向処理を行った後、図1の基板1とこれに対向する基板を組み合せ、加圧状態で加熱して基板の周囲に印刷したシール材を硬化させセルをつくり、液晶を注入して液晶表示素子を製造した。この液晶表示素子において、シール剤は常温硬化2液性エポキシ樹脂を、液晶はネマティック液晶組成物を用いた。図2が完成した液晶表示素子における画素部の構造を示す断面図である。先に説明した箇所は同一番号を付し、その詳しい説明は省略する。15は基板上の画素部に形成されたTFT素子であり、TFTアレイ基板1上で表示電極13に接続した形で形成されている。TFTアレイ基板1上には、まずゲート電極25が形成されており、このゲート電極25を被覆する形でゲート絶縁膜26が設けられている。ゲート絶縁膜26上には、チャネル領域となる半導体層27が形成されており、さらにこの半導体層上にはドレ



但し、化1では、R<sub>1</sub>はアルキル基、R<sub>2</sub>は有機残基一般、nは正の整数をそれぞれ示す。

【0020】他の多くの感光性ポリイミドはイミド化反応を完成するのに300~400℃に加熱する必要があ

イン電極16及びソース電極17が形成されており、ソース電極17は表示電極13に接続されている。TFT素子15及び表示電極13の表面には配向膜2が形成されている。対向基板12の表面には、カラーフィルタ層(カラー表示の場合必要、図示せず)及び対向電極14を介して配向膜2が形成されている。配向膜2の間には液晶10が封入されている。TFTアレイ基板1とこれに対向する基板12は保護膜29と柱状スペーサ31を介して一定間隔に設置される。ここでは、アクティブマトリックス型の表示方式に3端子型(TFT素子等を実装)を使用したが、2端子型(MIM素子等を実装)を使用しても良い。

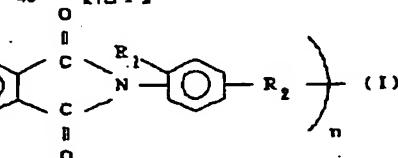
【0016】以下に、本発明の液晶表示素子における柱状スペーサについて詳しく述べる。柱状スペーサの材料としては、クロムなどの金属、SiO<sub>2</sub>などの無機材料、ポリイミドなどの有機材料から選ばれる少なくとも1つの材料を用いることができる。なかでも感光性樹脂を用いると最も簡単な工程で柱状スペーサを形成することができる。

【0017】柱状スペーサの形成に使用される感光性樹脂には多種にわたるポジ型またはネガ型の感光性樹脂が使用され得る。例えば、ポリイミド、ポリアミド、ポリビニルアルコール、ポリアクリルアミド、環化ゴム、ノボラック樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、アクリレート樹脂、ビスフェノール樹脂またはゼラチンを感光性樹脂化したものから選択される少なくとも一種の樹脂を使用することができる。ポジ型の感光性樹脂が使用された場合、その露光部が分解され、現像処理によって選択的に除去される。一方、ネガ型の感光性樹脂が使用された場合、その露光部は架橋反応または重合反応が誘起されて固化し、現像処理によって選択的に残存する。

【0018】一般的には、感光性樹脂として感光性ポリイミドが好ましい。この感光性ポリイミドとしては特に限定されず、アクリル基またはメタクリル基等のラジカル重合性二重結合を含まない感光性ポリイミドも挙げられる。さらに、前記感光性ポリイミドは、下記化1に示す一般式(I)の反復単位を有するポリマーであることが好ましい。

【0019】

【化1】



るのに対し、上記構造を有する感光性ポリイミドは既にイミド化された可溶性タイプのポリイミドであるため、300~400℃といった高温まで加熱する必要がない。したがって、上記構造を有する感光性ポリイミドを

用いて柱状スペーサを形成すれば、TFTアレイやカラーフィルタのような比較的熱に弱い部材を損なうことはない。また、硬化させる際に不要な反応生成物を発生することがないため、熱硬化の前後で柱状スペーサの形状や大きさがほとんど変化することがなく、この点でも上記構造を有する感光性ポリイミドは好ましい。

【0021】保護膜の材料は、柱状スペーサの材料によって決められる。一般に、感光性ポリイミドのような有機材料を柱状スペーサの材料として用いる場合には、保護膜には無機材料を用いることが望ましい。この理由は、次の通りである。柱状スペーサである有機材料をエッティングする際には、通常有機系の溶液が用いられる。有機系の溶液には無機材料は溶けにくい。保護膜である無機材料をエッティングする際には、酸化剤の水溶液を用いる場合が多い。酸化剤の水溶液に対して、配向膜であるポリイミドは溶解・膨潤などの変化は起こらない。ゆえに、良好な配向状態が得られる。また、極性の低い（水溶性ではない）有機溶媒を柱状スペーサのエッティング液に用いる場合は、水溶性の有機材料も保護膜として使用することができる。

【0022】この実施例によれば、対角4インチの液晶表示素子でギャップが前面にわたって $\pm 0.1 \mu\text{m}$ という高精度で得られた。また、極めて良好な表示画像が得られた。

【0023】さらに、ノーマリーブラックでセルを作製した場合には、柱状スペーサの下にチタン膜があるため光は透過せず、柱状スペーサ部分の光抜け防止に有効であった。

【0024】本実施例のように柱状スペーサの材料に感光性樹脂を用いる場合、柱状スペーサは $1 \text{ mm}^2$ 当たり0.05個～100個の割合で配置されることが好ましい。形状は角柱、円柱など特に限定はされない。スペーサを配置する位置は非画素部分が好ましい。

## 実施例2

【0025】本実施例が実施例1と異なる点は、実施例1で保護膜として使用したチタンの代わりにポリビニルアルコールを使用したこと、柱状スペーサの材料として実施例1とは異なるタイプの感光性ポリイミドを用いたことである。製造工程は実施例1と同様であるが、実施例1でチタンをスパッターする代わりにポリビニルアルコールをスピンドルにより最終膜厚3000Åに形成した。

【0026】この様にポリビニルアルコールで保護膜を形成しても実施例1と同様な効果を奏することができる。加えて、本実施例で用いたようなポリアミック酸溶液を塗布し露光・現像した後、300～400℃に加熱して

イミド化させるタイプの感光性ポリイミドを用いると、加熱後ポリイミドは褐色となり、ノーマリーブラックでセルを作製した場合には、スペーサ部分の光抜け防止に有効であった。この実施例によれば、対角4インチの液晶表示素子でギャップが前面にわたって $\pm 0.2 \mu\text{m}$ という高精度で得られた。極めて良好な表示画像が得られた。

【0027】これら実施例は本発明の理解を容易にする目的で記載されたものであり、本発明を限定するものでない。例えば、実施例ではアクティブ・マトリックス型の液晶表示素子について説明したが、単純マトリックス型液晶表示素子やカラー液晶投射型表示装置にも適用することができる。

【0028】保護膜にはチタン等を用いたが、有機溶媒に対して耐エッティング性があり、且つ酸化剤の水溶液に容易にエッティングする材料が良く、金属例えばクロム、チタン、ニッケル、アルミ、銅、銀、モリブデン及びタンタル、無機物例えばシリコン酸化膜、シリコン窒化膜等、有機物例えばポリビニルアルコール等が使用できる。配向膜にポリイミドを用いる場合、保護膜として挙げた上記金属は特にポリイミドと接着性が強く好ましい。

## 【0029】

【発明の効果】以上詳述したように上記構成によれば、保護膜を形成することにより柱状スペーサを形成する際の配向膜の劣化を防ぐことができ、したがって優れた表示品位が得られる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の実施例1の断面図

【図2】 本発明の実施例1の要部の断面図

## 【符号の説明】

1…第1の基板

2…配向膜

10…液晶

12…対向基板

13…表示電極

14…対向電極

15…TFT素子

16…ドレイン電極

17…ソース電極

25…ゲート電極

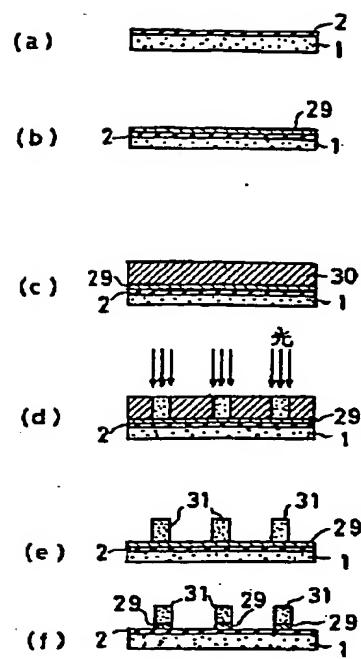
26…ゲート絶縁膜

27…半導体層

29…保護膜

31…柱状スペーサ

【図1】



【図2】

